

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-174617

(43)Date of publication of application : 21.06.2002

(51)Int.Cl.

G01N 27/409

G01N 27/12

(21)Application number : 2000-372620

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 07.12.2000

(72)Inventor : TSURUTA KUNIHIRO

MAKI MASAO

UNO KATSUHIKO

NIWA TAKASHI

UMEDA TAKAHIRO

SHIBUYA MAKOTO

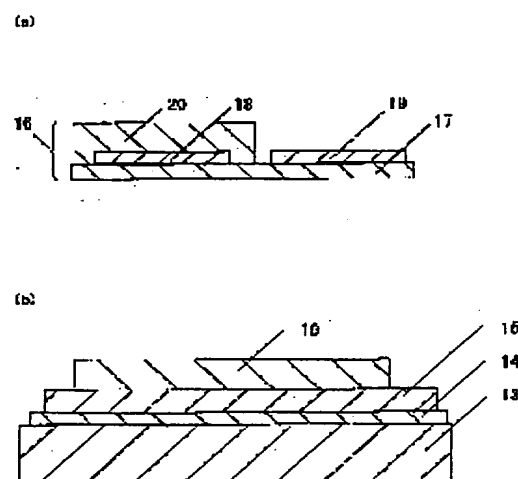
## (54) GAS SENSOR

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gas sensor optimized in the shape of component material, thermal conductivity, and thermal expansibility for shortening the warming-up time.

SOLUTION: On an insulative heatproof base board 13 having a thermal expansion coefficient of  $4.5 \times 10^{-6}$  (1/deg) or less and thermal conductivity of 1 cal/cm, sec, deg or less, at least a heater thin film 14, a heatproof insulative thin film 15, and a heatproof gas sensitive thin film 16 are layered sequentially, and the increasing order of thermal expansion coefficient is the heatproof base board 13, the insulative thin film 15, and the gas sensitive element thin film 16. Because the heatproof base board 13 has low thermal expansibility coefficient and low thermal conductivity, most of heat generated in the heater thin film 14 is transmitted to the thin film layered on it, and the gas sensitive element thin film 16 arranged on the uppermost part of the layered thin films 16 can be warmed up in a short time without causing any crack or breakage accompanying thermal expansion of the heatproof base board 13.

13 耐熱基板  
14 ヒータ薄膜  
15 絶熱性薄膜  
16 ガス感受素子薄膜  
17 酸素イオン導電性固体電解質薄膜  
18 第1電極薄膜  
19 第2電極薄膜  
20 保護膜



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-174617

(P2002-174617A)

(43) 公開日 平成14年6月21日 (2002.6.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 1 N 27/409		G 0 1 N 27/12	B 2 G 0 0 4
27/12		27/58	B 2 G 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-372620(P2000-372620)

(22) 出願日 平成12年12月7日 (2000.12.7)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 鶴田 邦弘

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 牧 正雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスセンサ

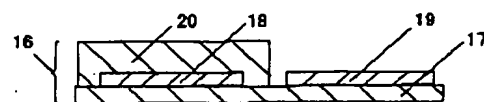
(57) 【要約】

【課題】 暖気時間を短縮するために、構成材料の形状とその熱伝導性および熱膨張性を最適化したガスセンサを提供すること。

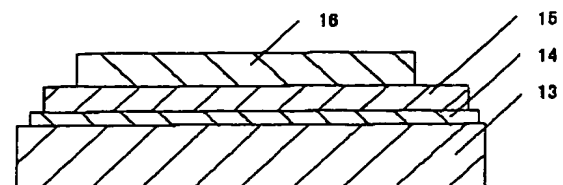
【解決手段】 熱膨張係数が  $4.5 \times 10^{-6}$  (1/deg) を越えないでしかも熱伝導率が  $0.1 \text{ cal/cmsecdeg}$  を越えない絶縁性の耐熱性基板 13 に、ヒータ薄膜 14 と耐熱性の絶縁性薄膜 15 と耐熱性のガス感受素子薄膜 16 を少なくとも順々に積層した構成であり、その熱膨張性を耐熱性基板 13、絶縁性薄膜 15、ガス感受素子薄膜 16 の順に大きくした。耐熱性基板 13 が低熱膨張性で低熱伝導性であるので、ヒータ薄膜 14 で発生した熱はその上部に積層した薄膜の方に多く伝達され、その最上部に配置されたガス感受素子薄膜 16 は、耐熱性基板 13 の熱膨張に追従してひび割れや破壊を生じることがなく短時間で暖気される。

- 13 耐熱基板
- 14 ヒータ薄膜
- 15 絶縁性薄膜
- 16 ガス感受素子薄膜
- 17 酸素イオン導電性固体電解質薄膜
- 18 第1電極薄膜
- 19 第2電極薄膜
- 20 酸化熱感薄膜

(a)



(b)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱膨張係数が $4.5 \times 10^{-6}$  (1/deg)を越えないでしかも熱伝導率が $0.1 \text{ cal/cmsecdeg}$ を越えない絶縁性の耐熱性基板に、ヒータ薄膜、耐熱性の絶縁性薄膜、耐熱性のガス感受素子薄膜を順次積層し、その熱膨張性を前記耐熱性基板、前記絶縁性薄膜、前記ガス感受素子薄膜の順に大きくしたガスセンサ。

【請求項2】 耐熱性基板は、硝子材でありその転移温度が動作温度の $300^\circ\text{C}$ 以上である請求項1記載のガスセンサ。

【請求項3】 耐熱性基板は、水酸基を $0.2 \text{ wt\%}$ を超えないで含有する石英硝子である請求項1記載のガスセンサ。

【請求項4】 耐熱性基板は、その $1.0$ 点表面粗さ $R_z$ が $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ の石英硝子である請求項1記載のガスセンサ。

【請求項5】 ヒータ薄膜は、 $(111)$ 面に多く配列した白金が主成分の微薄膜である請求項1記載のガスセンサ。

【請求項6】 耐熱性基板は石英硝子であり、絶縁性薄膜はガス感受素子薄膜の $0.2 \sim 0.4$ 倍の熱膨張係数を有する材料である請求項1記載のガスセンサ。

【請求項7】 補助絶縁性薄膜が、絶縁性薄膜と薄膜ヒータの間に介在されており、その熱膨張性は前記絶縁性薄膜より小さくかつ耐熱性基板と同じかもしくは大きい請求項1記載のガスセンサ。

【請求項8】 ガス感受素子薄膜は、酸素イオン導電性固体電解質薄膜と、前記酸素イオン導電性固体電解質薄膜の同一面に形成されている通気性の第1電極薄膜および第2電極薄膜と、前記第1電極薄膜に積層した通気多孔性の酸化触媒薄膜を少なくとも有した構成であり、前記酸素イオン導電性固体電解質薄膜は、安定化ジルコニアの $(111)$ 面検出ピーク強度 $m$ と $(220)$ 面検出ピーク強度 $n$ の比率 $(n/m)$ が $0.5$ を越えない結晶構造であり、第1電極薄膜および第2電極薄膜は、白金の $(111)$ 面検出ピーク強度 $a$ と $(200)$ 面検出ピーク強度 $b$ の比率 $(b/a)$ が $0.01 \sim 0.1$ とした請求項1記載のガスセンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガスセンサや湿度センサなどのガス感受素子薄膜にヒータを一体化したガスセンサに関し、特に暖気時間を低減させたガスセンサを提供するための構造に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ガスセンサは、一酸化炭素などを検知するガスセンサや湿度を検知する湿度センサが提案されている。図3は、特開平10-288593号公報に記載された従来のガスセンサの断面図であり、一酸化炭素などを検知する固体電解質型ガスセンサと呼ばれている。

【0003】固体電解質型ガスセンサは、酸化触媒1を多孔質な珪瑯や無機耐熱接着材などの無機耐熱結合材2に分散させた触媒層（以下、多孔体層3と称している）を、平均細孔が $1000 \text{ \AA}$ 以下のアルミナもしくはジルコニア系セラミック多孔板4の表面に形成させ、このセラミック多孔板4を、酸素イオン導電性焼結板5の片面に形成した第1の白金電極6の側に、硝子などの突起7を介在させて積層された構造である。一方、酸素イオン導電体5の他側面には、第2の白金電極8を形成し、さらに硝子などの突起9を介在させてアルミナもしくはジルコニア系セラミック多孔板10を積層し、加熱手段11および12を両側に併設させている。

【0004】また、この構成以外の従来例として、酸素イオン導電性焼結板の片側同一面に第1および第2の白金電極を形成する構成、セラミック多孔板を介在させることなく酸化触媒含有の多孔体層を直に第1の白金電極に積層する構成、加熱手段およびセラミック多孔板を1個のみ使用する構成、加熱手段を形成したセラミック板を接合材の介在で酸素イオン導電性焼結板に積層する構成、などが提案されている。そして、これらセラミック板や突起そして酸素イオン導電性焼結板さらにセラミック多孔板は、その熱伝導性や熱膨張性の相互関係について何ら言及されていない。

【0005】他原理のガスセンサの技術動向について説明する。特許番号第2791473号公報および実公平7-10286号公報には、アルミナなどの非ガラス質基板にガラス断熱層を設けこの上部に、酸化ルテニウムなどの膜状ヒータと、酸化スズなどの金属酸化物半導体もしくはジルコニアなどの酸素イオン導電体のガス感応部を、順々に積層することが記載されている。また、特開平9-138209号公報にも、絶縁性耐熱性基板にヒータ膜と絶縁性ガラスと金属酸化物半導体膜を順々に積層することが記載されている。そして、これら絶縁性耐熱性基板や絶縁性ガラス、金属酸化物半導体膜もしくは酸素イオン導電体のガス感応部は、その熱伝導性や熱膨張性の相互関係について何ら言及されていない。一方、学論E. 118巻12号、平成10年版の602頁には、「シリコン基板に製作させた集積型ガスセンサ」の文献が紹介されている。このガスセンサは、熱酸化により表面に酸化珪素を形成させたシリコン基板に、白金とクロムのヒータ薄膜、酸化珪素とアルミナを積層した絶縁薄膜、酸化スズや酸化鉄さらに酸化タングステンのガス感応薄膜を、順々に積層した構成であり、半導体型ガスセンサと呼ばれている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】まず、従来構成の固体電解質型ガスセンサの構造に纏わる課題について説明する。酸素イオン導電体が焼結板であることや、加熱手段を形成したセラミック板に突起を介在させて酸素イオン導電体を積層した構成である、センサ寸法が大きくなっ

て熱容量が大きくなり、暖気に長時間を要するうえに電力量が大きい課題があった。この暖気時間が長い問題は、セラミック板や突起そして酸素イオン導電体の熱伝導性、熱膨張性、形状等の要因が複雑に絡み合うためこれらを最適にせずに、この構成品もしくは簡略化構成品の寸法だけを小さくしても、加熱手段で発生した熱が酸素イオン導電体の加熱よりもセラミック板全体の加熱に使用されてしまうので、容易に解決できなかった。

【0007】次に、他原理のガスセンサの構造に纏わる課題について説明する。アルミナなど非ガラス質基板にガラス断熱層を設けこの上部に、膜状ヒータとガス感応部を順々に積層した構造品がある。この構造品は、非ガラス質基板にそれより熱伝導率の小さいガラス断熱層を設けることで、短時間加熱を実現しこのことでセンサの消費電力を大幅に減少させている利点があるが、膜状ヒータとガス感応部が電気絶縁させていないため、この構造品は起電力検出型の固体電解質型ガスセンサには応用できない課題がある。この理由は、起電力検出型の固体電解質型ガスセンサは酸素イオン導電体にヒータ電圧が直に印加されるとセンサ検出感度が全く得られなくなるためであり、この構成のガスセンサのガス感応部に酸素イオン導電体を用いる場合は起電力検出型以外の原理品に限られている。また、絶縁性耐熱性基板にヒータ膜と絶縁性ガラスと金属酸化物半導体膜を順々に積層して短時間加熱を実現する構造品の場合、絶縁性ガラスが溶解して金属酸化物半導体膜を劣化することを防止するために、金属酸化物半導体膜への電圧印加が必要である。この構造品も、前述と同じ理由で起電力検出型の固体電解質型ガスセンサには応用できない課題がある。一方、シリコンの基板にヒータ薄膜と絶縁薄膜とガス感応薄膜を順々に積層した半導体型ガスセンサの構造品の場合、基板が、金属のシリコンであり、酸化珪素やアルミナの絶縁薄膜、酸化スズや酸化鉄さらに酸化タングステンのガス感応薄膜より著しく高熱伝導性である。そのため、ヒータ薄膜で発生した熱は、シリコン基板を主に加熱してその上に積層されたこれら薄膜の側の方に多く伝達されないため、暖気に長時間を要する課題がある。

【0008】本発明は、前記する従来の問題を解決し、暖気時間を低減させたガスセンサの構成を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するために、熱膨張係数が $4.5 \times 10^{-6}$  (1/deg) を越えないでしかも熱伝導率が $0.1 \text{ cal/cmsecdeg}$  を越えない絶縁性の耐熱性基板に、ヒータ薄膜、耐熱性の絶縁性薄膜、耐熱性のガス感受素子薄膜を順次積層し、その熱膨張性を耐熱性基板、絶縁性薄膜、ガス感受素子薄膜の順に大きくした。このため、ヒータ薄膜で発生した熱は、低熱伝導性の耐熱性基板の表面を僅かに加熱するだけであって、その上に積層されたこれら薄膜の側の方に

多く伝達され、ガス感受素子薄膜を主に加熱する。また、ヒータ薄膜の発熱に伴ない、その両側に接合された耐熱性基板および絶縁性薄膜は熱膨張するが、耐熱性基板は低熱膨張性の基材であるため熱膨張に強く、ヒータ薄膜や絶縁性薄膜そしてガス感受素子薄膜は薄膜であるため耐熱性基板の熱膨張に追従してひび割れや破壊を生じることがない。これらの効果により、ガス感受素子薄膜は、その下部に配置したヒータ薄膜により短時間で加熱されて動作状態となり、このガスセンサは短時間に暖気される。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明は、各請求項に記載した形態で実施することができる。

【0011】請求項1記載の発明は、熱膨張係数が $4.5 \times 10^{-6}$  (1/deg) を越えないでしかも熱伝導率が $0.1 \text{ cal/cmsecdeg}$  を越えない絶縁性の耐熱性基板に、ヒータ薄膜、耐熱性の絶縁性薄膜、耐熱性のガス感受素子薄膜を順次積層し、その熱膨張性を前記耐熱性基板、前記絶縁性薄膜、前記ガス感受素子薄膜の順に大きくした。

【0012】ヒータ薄膜で発生した熱は、低熱伝導性の耐熱性基板の表面を僅かに加熱するだけであって、その上に積層されたこれら薄膜の側の方に多く伝達され、ガス感受素子薄膜を主に加熱する。また、ヒータ薄膜の発熱に伴ない、その両側に接合された耐熱性基板および絶縁性薄膜は熱膨張するが、耐熱性基板は低熱膨張性の基材であるため熱膨張に強く、ヒータ薄膜や絶縁性薄膜そしてガス感受素子薄膜は薄膜であるため耐熱性基板の熱膨張に追従してひび割れや破壊を生じることがない。これらの効果により、ガス感受素子薄膜は、その下部に配置したヒータ薄膜により短時間で加熱されて動作状態となり、このガスセンサは短時間に暖気される。

【0013】請求項2記載の発明は、請求項1記載の耐熱性基板が、硝子材でありその転移温度が動作温度の $300^\circ\text{C}$ 以上であるとしたものである。硝子材は、結合性に優れた網目骨格を持つ非晶質構造でありその組成を変化させることで、 $0.4 \sim 4 \times 10^{-6}$  (1/deg) の熱膨張係数と、 $0.001 \sim 0.004 \text{ cal/cmsecdeg}$  の熱伝導率を有する組成物を任意に実現できる。また、耐熱性基板は、センサ動作温度の $300^\circ\text{C}$ 以上に転移温度が有る硝子材であるため充分なる動作耐熱性が確保できる。しかも耐熱性基板が非晶質で耐熱の優れた硝子材であるので、その上部に積層される絶縁性薄膜は、十分に密着して欠陥の少ない薄膜が生成されて良好な絶縁特性が確保できる。そのため、ガス感受素子薄膜は、十分に電気絶縁され、短時間に暖気される。

【0014】請求項3記載の発明は、請求項1記載の耐熱性基板が、水酸基が $0.2 \text{ wt\%}$  超えないで含有される石英硝子としたものである。耐熱性基板が水酸基を $0.2 \text{ wt\%}$  超えないで含有される石英硝子（シリカガラスと

も称する)であると、その耐熱性が向上するとともに、その上部に積層される絶縁性薄膜は、十分に密着して欠陥の一層少ない薄膜が生成されて優れた絶縁特性が確保できる。そのため、ガス感受素子薄膜は、十分に電気絶縁され、短時間に暖気される。

【0015】請求項4記載の発明は、請求項1記載の耐熱性基板が、その10点表面粗さ $R_z$ が $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ である石英硝子であるとしたものである。耐熱性基板がその10点表面粗さ $R_z$ が $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ である石英硝子であると、その上部に積層される絶縁性薄膜は、耐熱性基板に良好に密着してその熱膨張に良好に追従する。また、その上部に積層されたガス感受素子薄膜は、耐熱性基板の表面粗さの影響で絶縁性薄膜に十分に密着するので、ヒータ薄膜で発生した熱を伝達され、短時間に暖気される。

【0016】請求項5記載の発明は、請求項1記載のヒータ薄膜が、(111)面に多く配列した白金が主成分の薄膜であるとしたものである。(111)面に多く配列した白金が主成分のヒータ薄膜であると、その両側に接合された耐熱性基板および絶縁性薄膜との密着性が一層向上して、絶縁性薄膜がひび割れや破壊を生じることなく耐熱性基板の熱膨張に良好に追従する。またこのことで、その上部に積層されたガス感受素子薄膜は、ヒータ薄膜で発生した熱を伝達され、短時間に暖気される。

【0017】請求項6記載の発明は、請求項1記載の耐熱性基板は石英硝子であり、絶縁性薄膜はガス感受素子薄膜の $0.2 \sim 0.4$ 倍の熱膨張係数を有する材料であるとしたものである。絶縁性薄膜が、この熱膨張係数であると耐熱性基板とガス感受素子薄膜を良好に密着させて、これら薄膜が耐熱性基板の熱膨張に良好に追従することを助ける。このことで、その上部に積層されたガス感受素子薄膜は、十分に電気絶縁され、しかも薄膜ヒータで発生した熱を伝達され、短時間に暖気される。

【0018】請求項7記載の発明は、請求項1記載の絶縁性薄膜と薄膜ヒータの間に、補助絶縁性薄膜が介在されており、その熱膨張性は絶縁性薄膜より小さくしかも耐熱性基板と同じかもしくは大きいとしたものである。熱膨張性は絶縁性薄膜より小さく耐熱性基板と同じかもしくは大きい補助絶縁性薄膜を介在させると、絶縁性薄膜が耐熱性基板の熱膨張に良好に追従することを助け、しかもその電気絶縁性を十分にする。このことで、その上部に積層されたガス感受素子薄膜は、薄膜ヒータで発生した熱を伝達され、短時間に暖気される。

【0019】請求項8記載の発明は、請求項1記載のガス感受素子薄膜は、酸素イオン導電性固体電解質薄膜と、前記酸素イオン導電性固体電解質薄膜の同一面に形成されている通気性の第1電極薄膜および第2電極薄膜と、前記第1電極薄膜に積層した通気多孔性の酸化触媒薄膜を少なくとも有した構成であり、前記酸素イオン導電性固体電解質薄膜は、安定化ジルコニアの(111)

面検出ピーク強度 $m$ と(220)面検出ピーク強度 $n$ の比率( $n/m$ )が $0.5$ を越えない結晶構造であり、第1電極薄膜および第2電極薄膜は、白金の(111)面検出ピーク強度 $a$ と(200)面検出ピーク強度 $b$ の比率( $b/a$ )が $0.01 \sim 0.1$ としたものである。

【0020】この構成にすると、凹凸の多い粗面の安定化ジルコニア体が形成され、その表面に白金電極膜が良好に密着するので、この固体電解質型ガスセンサの内部抵抗が小さくなり短時間に暖気される。

【0021】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。

【0022】(実施例1)図1は、本発明の実施例であり、(a)はガス感受素子薄膜の断面図、(b)はガスセンサの断面図を表わし、固体電解質型ガスセンサとして作動する。

【0023】ガスセンサは、耐熱性基板13と、この耐熱性基板13に積層したヒータ薄膜14と、ヒータ薄膜14に積層した耐熱性の絶縁性薄膜15と、絶縁性薄膜15に積層した耐熱性のガス感受素子薄膜16で構成される。耐熱性基板13は、熱膨張係数が $4.5 \times 10^{-6}$  ( $1/\text{deg}$ )を越えないでしかも熱伝導率が $0.1 \text{ cal/cm sec deg}$ を越えない物性である。そして、その熱膨張性は、耐熱性基板13、絶縁性薄膜15、ガス感受素子薄膜16の順に大きくした。

【0024】ガス感受素子薄膜16は、酸素イオン導電性固体電解質薄膜17と、酸素イオン導電性固体電解質薄膜17の同一面に形成されている通気性の第1電極薄膜18および第2電極薄膜19と、第1電極薄膜18に積層した通気多孔性の酸化触媒薄膜20を少なくとも有した構成である。

【0025】この固体電解質型ガスセンサの一酸化炭素検知メカニズムを説明する。まず、ガス感受素子薄膜16は、ヒータ薄膜14より $450^\circ\text{C}$ まで加熱させる。酸化触媒薄膜20の表面では、一酸化炭素ガスはその触媒作用で酸素ガスと反応して二酸化炭素ガスとなり消耗して無くなるが、酸素濃度はその濃度が圧倒的に高いため略雰囲気濃度のままで第1電極薄膜18に到達する。一方、他方の第2電極薄膜19の表面では、その触媒作用で一酸化炭素ガスと酸素ガスが反応して二酸化炭素ガスとなり、表面における酸素ガス濃度が減少する。このため、酸素濃度に着目すると、第1電極薄膜18側の方が第2電極薄膜19より高濃度となり、第1電極薄膜18側より第2電極薄膜19に向かって、酸素ガスが酸素イオン導電性固体電解質薄膜17の中を酸素イオンとなって移動し、この酸素移動によって起電力が発生する。この起電力がセンサ出力であり、一酸化炭素ガス濃度の対数値に略比例した値が得られる。

【0026】本発明品1を試作してその効果の確認を行った。

【0027】耐熱性基板13は、石英硝子の板であり2mm角×厚み0.3mmの寸法を有する。その物性値は、熱膨張係数が $0.5 \times 10^{-6}$  (1/deg)、熱伝導率が0.004 cal/cmsecdeg、転移温度が1075℃、軟化点が1580℃である。石英硝子は、その組成は酸化珪素が99.99%で水酸基が0.01%弱含有されており、表面を研磨して10点表面粗さRzが0.5~1μmとした。そして、言及しない限り以後はこの材質を使用した。

【0028】ヒータ薄膜14は、白金でありスパッタ法を用いて膜厚0.3μmの抵抗膜が形成されている。その物性値は、熱膨張係数が $9 \times 10^{-6}$  (1/deg)、熱伝導率が0.166 cal/cmsecdegである。

【0029】絶縁性薄膜15は、アルミナ（純度99%以上）でありスパッタ法を用いて膜厚2μmの電気絶縁膜が形成されている。その物性値は、熱膨張係数が $7 \times 10^{-6}$  (1/deg)、熱伝導率が0.06 cal/cmsecdegである。

【0030】ガス感受素子薄膜16は、酸素イオン導電性固体電解質薄膜17と、その同一面に形成した第1電極薄膜18および第2電極薄膜19と、第1電極薄膜18の上部に積層した酸化触媒薄膜20からなり、その熱膨張性はこれら薄膜の平均値で表現した。

【0031】酸素イオン導電性固体電解質薄膜17は、酸化イットリウム8モル%と酸化ジルコニウム92モル

%の固溶体である安定化ジルコニア体であり、スパッタ法を用いて膜厚2μmを形成したのち、これら膜が積層された耐熱性基板13ごと1000℃で1時間熱処理した。その物性値は、熱膨張係数が $10 \times 10^{-6}$  (1/deg)、熱伝導率が0.014 cal/cmsecdegである。

【0032】第1電極薄膜18および第2電極薄膜19は、スパッタして膜厚0.3μm形成した白金の多孔質薄膜であり、酸素イオン導電性固体電解質薄膜17の同一面に形成されている。その物性値は、熱膨張係数が $9 \times 10^{-6}$  (1/deg)、熱伝導率が0.166 cal/cmsecdegである。

【0033】酸化触媒薄膜20は、白金触媒を結晶化硝子粒子の表面に担持させた通気性の多孔質膜であり、第1電極薄膜18の上部に10μmの膜厚で積層されている。その物性値は、熱膨張係数が $10 \times 10^{-6}$  (1/deg)、熱伝導率が0.006 cal/cmsecdegである。

【0034】これら材料の物性値を整理すると、(表1)のようになる。耐熱性基板13は、熱膨張係数が $4.5 \times 10^{-6}$  (1/deg)を越えないでしかも熱伝導率が0.1 cal/cmsecdegを越えない。熱膨張性は、耐熱性基板13、絶縁性薄膜15、ガス感受素子薄膜16の順に大きくなっている。

【0035】

【表1】

区 分		膜厚 μm	熱膨張係数 (1/deg)	熱伝導率 cal/cmsecdeg
耐熱性基板(石英硝子を使用)		300	$0.5 \times 10^{-6}$	0.004
薄膜ヒータ		0.3	$9 \times 10^{-6}$	0.166
絶縁性薄膜		2	$7 \times 10^{-6}$	0.06
ガス感受素子 薄膜	固体電解質薄膜	2	$10 \times 10^{-6}$	0.014
	電極薄膜	0.3	$9 \times 10^{-6}$	0.166
	酸化触媒薄膜	10	$10 \times 10^{-6}$	0.006

【0036】最後に、ヒータ薄膜14と、第1電極薄膜18および第2電極薄膜19にリード線（記載せず）を接合して完成である。

【0037】なお、本発明品2として窒化珪素を耐熱性基板として使用したセンサを同様に試作して効果の確認を行った。この窒化珪素の耐熱性基板は、熱膨張係数が $3 \times 10^{-6}$  (1/deg)、熱伝導率が0.06 cal/cmsecdegである。また、本発明品3として珪酸磁器を耐熱性基板として使用したセンサを同様に試作して効果の確認を行った。この珪酸磁器の耐熱性基板は、熱膨張係数が $4.4 \times 10^{-6}$  (1/deg)、熱伝導率が0.004 cal/cmsecdegである。さらに、本発明品4として、窒化珪素に酸化マグネシウムを2%混合した窒化珪素系材料を耐熱性基板として使用したセンサを同様に試作して効果の確認を行った。この窒化珪素系材料の耐熱性基板は、熱膨張係数が $3.1 \times 10^{-6}$  (1/deg)、熱伝導率が0.09 cal/cmsecdegである。

【0038】比較品として、アルミナを耐熱性基板とし

て使用したセンサ同様に試作し、効果の確認を行った。このアルミナの耐熱性基板は、熱膨張係数が $7 \times 10^{-6}$  (1/deg)、熱伝導率が0.06 cal/cmsecdegであり、絶縁性薄膜と同じ熱膨張係数と熱伝導率である。

【0039】また、参考品として、熱酸化により表面に酸化珪素を形成させたシリコン基板を同様に試作し、効果の確認を行った。このシリコンの耐熱性基板は、熱膨張係数が $4.0 \times 10^{-6}$  (1/deg)、熱伝導率が0.19 cal/cmsecdegであり、熱伝導率がガス感受素子薄膜、絶縁性薄膜、ヒータ薄膜より大きい。

【0040】本発明の暖気特性を測定した結果を(表2)に示す。暖気時間は、薄膜ヒータに直流電圧を印加して動作温度450℃に到達させて、一酸化炭素を全く含まない大気中における起電力（以下、ゼロ点出力と称する）が得られるまでの所要時間であり、高い電圧値を印加して急減に動作温度を上昇させて450℃まで到達させる急速立上げにおいてゼロ点出力が得られる最短時間を表示している。また、この最短時間における電力量

を算出して同表に記載した。

【表2】

【0041】

区 分	耐熱性基板			急速立上げ		判 定
	材 質	熱膨張係数	熱伝導率	暖気時間	電 力 量	
本発明1	石英硝子	$0.5 \times 10^{-6}$	0.004	0.01秒	1.6mW秒	◎
本発明2	窒化珪素	$3 \times 10^{-6}$	0.06	0.01秒	2.1mW秒	◎
本発明3	珪酸磁器	$4.4 \times 10^{-6}$	0.004	0.04秒	4.8mW秒	○
本発明4	窒化珪素系	$3.1 \times 10^{-6}$	0.08	0.04秒	5.1mW秒	○
比較品	アルミナ	$7 \times 10^{-6}$	0.08	0.3秒	11.0mW秒	×
参考品	シリコン	$4.0 \times 10^{-6}$	0.19	0.8秒	35.0mW秒	×

◎ 優れた効果      ○ 効果有り      × 効果が全く無い

備考1、熱膨張係数の単位：1/deg、熱伝導率の単位：cal/cmsecdeg

参考1、ガス感受素子薄膜の熱膨張係数： $10 \times 10^{-6}$  (1/deg)

参考2、絶縁性薄膜の熱膨張係数： $7 \times 10^{-6}$  (1/deg)

【0042】本発明1および2および3および4は、暖気時間が0.01～0.04秒と短く、しかも電力量が小さいことがわかる。この優れた暖気特性は、次の2つの理由による。1つ目の理由は、耐熱性基板の熱膨張性がガス感受素子薄膜および絶縁性薄膜より非常に小さいことである。薄膜ヒータの発熱に伴ない、その両側に接合された耐熱性基板と絶縁性薄膜さらにガス感受素子薄膜は熱膨張するが、耐熱性基板は熱膨張性が非常に小さい基材であるため熱膨張に強いうえに、絶縁性薄膜およびガス感受素子薄膜は薄膜であるため熱膨張性が大きくてもひび割れや破壊を生じることなく耐熱性基板の熱膨張に追随する。2つ目の理由は、耐熱性基板の熱伝導性が小さいことである。このため、薄膜ヒータで発生した熱は、耐熱性基板の表面を僅かに加熱するだけであって、絶縁性薄膜の側の方に多く伝達されて、その上に積層されたガス感受素子薄膜を主に加熱する。この相乗効果により、熱膨張性の小さい耐熱性基板を使用した本発明は、0.01～0.05秒の急速立上げを行っても、絶縁性薄膜およびガス感受素子薄膜は破損すること無く短時間で加熱されて動作状態となり、優れた暖気特性と低電力量特性を示す。

【0043】一方、アルミナを耐熱性基板として使用した比較品は、0.3秒未満で立上げを行うとアルミナの熱膨張性が大きいので急激な温度上昇により耐熱性基板が破損してしまう問題があるので、暖気時間は最短でも0.3秒になってしまった。

【0044】また、シリコンを耐熱性基板として使用した参考品は、シリコン自体の熱伝導性がその上部に積層した各種薄膜より遥かに大きいので、薄膜ヒータで発生した熱の大部分が耐熱性基板の加熱に使用されてしまっており、絶縁性薄膜の側の方に少量しか伝達されず、その上に積層された絶縁性薄膜およびガス感受素子薄膜の加熱に、最短でも0.8秒も要してしまった。

【0045】さて、本発明品は、絶縁性薄膜およびガス感受素子薄膜は薄膜であるためその熱膨張性はセンサ暖気特性にあまり影響を与えないが、耐熱性基板は板材であるため熱膨張性はセンサ暖気特性に影響を与えてい

る。本発明1および2および3および4で使用した耐熱性基板は、熱膨張係数が0.5～4： $4 \times 10^{-6}$  (1/deg)でありこの耐熱性基板にすることで、暖気時間0.01～0.04秒が実現できており、比較品の様に熱膨張係数が $7 \times 10^{-6}$  (1/deg)の耐熱性基板にすると暖気時間が0.3秒と一桁長くなることを考慮すると、耐熱性基板の熱膨張係数を4.5： $4.5 \times 10^{-6}$  (1/deg)未満に限定することによる効果が明確にわかる。さらに、本発明1および2および3および4で使用した絶縁性薄膜は、その熱膨張性がガス感受素子薄膜より小さくかつ耐熱性基板より大きくなる様にしている。この3つの材料の熱膨張性に関する相互関係は、前述の関係が最適であり他の絶縁性薄膜にしても暖気時間0.01～0.04秒が実現できることが確認できたため、絶縁性薄膜の熱膨張性はガス感受素子薄膜より小さくかつ耐熱性基板より大きくなる様にした。

【0046】また、本発明品は、絶縁性薄膜およびガス感受素子薄膜は薄膜であるためその熱伝導性はセンサ暖気特性にあまり影響を与えないが、耐熱性基板は板材であるため熱伝導性はセンサ暖気特性に影響を与えている。本発明1および2および3および4で使用した耐熱性基板は、熱伝導性が0.004～0.09cal/cmsecdegであり、このことにより暖気時間0.01～0.04秒が実現できている。参考品の様に熱伝導性が0.19cal/cmsecdegの耐熱性基板にすると、暖気時間が0.8秒と一桁長くなることを考慮すると、耐熱性基板の熱伝導率を0.1cal/cmsecdeg未満に限定することによる効果が明確にわかる。

【0047】なお、本発明は、上記実施例以外の次の様な実施例でも同様な効果が得られた。耐熱性基板13を石英硝子とし薄膜ヒータ14を白金として両者の間に、クロムもしくはチタンの1種以上の薄膜を介在させ、これら積層膜を加熱してその密着性を高める手段。薄膜ヒータ14は、酸化ルテニウムやパラジウム等の各種金属の印刷膜もしくはスパッタ膜さらに蒸着膜。絶縁性薄膜15は、窒化珪素や石英硝子さらに各種セラミックおよび硝子の、印刷膜およびスパッタ膜もしくはゾルゲル

膜。ガス感受素子薄膜16は、酸化スズや酸化鉄さらに酸化タングステンなどの金属酸化物半導体膜もしくは固体電解質型ガス感受膜。ガス感受素子薄膜16が固体電解質型ガス感受膜の場合、酸素イオン導電性固体電解質薄膜17は、酸化イットリウム3モル%と酸化ジルコニウム97モル%の部分安定化ジルコニア体に代表される各種ジルコニア系酸素イオン導電性固体電解質やセリウム系酸素イオン導電性固体電解質のスパッタ膜およびゾルゲル膜、第1電極薄膜18および第2電極薄膜19は、白金系の通気性印刷膜およびスパッタ膜もしくは蒸着膜、酸化触媒薄膜20は、結晶化硝子等に白金等の貴金属を混合させた通気性多孔質膜。

【0048】(実施例2) 実施例2は、耐熱性基板の物

性について検討した。

【0049】材質を異ならして物性を変化させた耐熱性基板を用いて、ガスセンサを前述と同様に試作した。そして急速立上げにおいて、耐熱性基板が破損することなくセンサが正常に作動する暖気時間を測定した。その結果を(表3)に示す。検討に使用した耐熱性基板の熱伝導率は、0.001~0.004 cal/cmsecdegである。これら材料の熱膨張係数は、(表1)記載の様に、アルミナ系絶縁性薄膜や、安定化ジルコニア系酸素イオン導電性固体電解質薄膜を用いたガス感受素子薄膜と比較して、その値が小さい。

【0050】

【表3】

区 分	耐熱性基板			暖気時間 (秒)	判定
	材 質	熱膨張率	転移温度		
本発明	石英硝子(超純度)	$0.4 \times 10^{-6}$	1100	0.01	◎
本発明	石英硝子	$0.5 \times 10^{-6}$	1075	0.01	◎
本発明	96%珪酸硝子	$0.8 \times 10^{-6}$	890	0.03	◎~○
本発明	珪酸アルミ硝子	$1.3 \times 10^{-6}$	850	0.03	◎~○
本発明	アルミノ珪酸硝子	$4.4 \times 10^{-6}$	750	0.04	◎~○
比較例	アルミノ珪酸硝子	$4.0 \times 10^{-6}$	700	0.10	○

◎ 優れた効果      ◎~○ 比較的優れた効果      ○ 効果有り

【0051】熱膨張率が $4.5 \times 10^{-6}$  (1/deg)を越えないとともに転移温度が750℃を越える硝子を耐熱性基板として使用した本発明品は、短い暖気時間であることがわかる。また、この固体電解質型ガスセンサは動作温度が450℃であるため、本発明品の耐熱性基板は、動作温度の300℃以上に転移温度が有る硝子材である。

【0052】(表3)において、本発明品が短い暖気時間を有する理由は、下記の3つ原因に起因する。

【0053】1つ目は、硝子を使用したため熱伝導率が約0.001~0.004 cal/cmsecdegの耐熱性基板となり、その上に積層された絶縁性薄膜や、酸素イオン導電性固体電解質薄膜そして酸化触媒薄膜などのガス感受素子薄膜の熱伝導率0.006~0.166 cal/cmsecdegと比較して、その値が小さいことである。そのため、ヒータ薄膜で発生した熱は、耐熱性基板の表面を僅かに加熱するだけであって、絶縁性薄膜の側の方に多く伝達されて、その上に積層された酸素イオン導電性固体電解質薄膜や電極薄膜そして酸化触媒薄膜を主に加熱する。

【0054】2つ目は、熱膨張率が $0.4 \sim 4.4 \times 10^{-6}$  (1/deg)の耐熱性基板としたため、その上に積層された絶縁性薄膜や酸素イオン導電性固体電解質薄膜そして酸化触媒薄膜などの汎用セラミックの熱膨張係数 $5 \sim 10 \times 10^{-6}$  (1/deg)と比較して、膨張係数が小さいことである。そのため、ヒータ薄膜の発熱に伴ない、その両側に接合された耐熱性基板および絶縁性薄膜は熱膨張するが、耐熱性基板は低熱膨張性の基材であるため熱膨張に強く、絶縁性薄膜および酸素イオン導電性固体電解質薄膜は薄膜であるため耐熱性基板の熱膨張に追従してひび割れや破壊を生じることがない。

【0055】3つ目は、固体電解質型ガスセンサの適正動作温度450℃より300℃高い、750℃以上の転移温度(軟化により体積膨張が起こり始める温度)を有する耐熱性の硝子を耐熱性基板として使用したため、その上部に積層される絶縁性薄膜の形成に、硝子の転移温度750℃以上の高温処理を施すことができ、欠陥の少ない絶縁性薄膜が生成されて優れた絶縁特性が確保できることである。そのため、酸素イオン導電性固体電解質薄膜は、ヒータ薄膜からの漏れ電流の影響を全く受けることなく正常に動作し、適正動作温度450℃で良好な酸素イオン導電性を発揮する。

【0056】この上記3つの効果により、酸素イオン導電性固体電解質薄膜や電極薄膜そして酸化触媒薄膜は、その下部に配置したヒータ薄膜により短時間で加熱されて動作状態となり、短時間に暖気されている。

【0057】一方、転移温度が750℃未満の材料を耐熱性基板として使用した比較例は、絶縁性薄膜の絶縁特性が実用規格限度であるため酸素イオン導電性固体電解質薄膜の酸素イオン導電性が実用規格限度レベルとなり、やや長い暖気時間を必要とした。

【0058】(実施例3) 実施例3は、耐熱性基板に用いる石英硝子の組成について検討した。石英硝子は、珪酸( $\text{SiO}_2$ )を主成分とする硝子であるが、水酸基(OH基と称す)を微量含有する。そこで、水酸基の含有量を異ならした石英硝子の耐熱性基板を用いて、ガスセンサを前述と同様に試作し、急速立上げにおいて耐熱性基板が破損することなくセンサが正常に作動する暖気時間を測定した。その結果を(表4)に示す。

【0059】

【表4】



区 分	石英硝子中の水酸基	安全使用温度	暖気時間(秒)	判定
本発明	0.01wt%	1050℃	0.01	◎
本発明	0.04wt%	1000℃	0.01	◎
本発明	0.12wt%	950℃	0.01	◎
比較例	0.20wt%	850℃	0.03	◎～○
比較例	0.25wt%	800℃	0.03	◎～○

## ◎ 優れた効果

【0060】水酸基が0.2wt%を越えない耐熱性の優れた石英硝子を耐熱性基板として使用した本発明品は、その上部に積層される絶縁性薄膜の形成に、高温処理を施すことができ、欠陥の少ない絶縁性薄膜が生成されて優れた絶縁特性が確保できる。そのため、ガス感受素子薄膜の酸素イオン導電性固体電解質薄膜は、ヒータ薄膜からの漏れ電流の影響を全く受けることなく正常に動作し、適正動作温度450℃で良好な酸素イオン導電性を発揮する。この効果により、酸素イオン導電性固体電解質薄膜や電極薄膜そして酸化触媒薄膜は、その下部に配置したヒータ薄膜により短時間で加熱されて動作状態となり、極めて短時間に暖気されている。

【0061】一方、水酸基を0.2wt%以上含む石英硝子を耐熱性基板として使用した比較品は、積層される絶

## ◎～○ 比較的優れた効果

縁性薄膜の形成に充分な高温処理を施すことができないため、絶縁特性が実用規格限度となっている。そのため、酸素イオン導電性固体電解質薄膜の酸素イオン導電性が実用規格限度レベルとなり、やや長い暖気時間を必要とした。

【0062】(実施例4) 実施例4は、耐熱性基板の10点表面粗さ(Rz)について検討した。10点表面粗さRzを異ならした石英硝子の耐熱性基板を用いて、ガスセンサを前述と同様に試作し、急速立上げにおいて耐熱性基板が破損することなくセンサが正常に作動できる暖気時間を測定した。その結果を(表5)に示す。

【0063】

【表5】

区 分	耐熱性基板の10点表面粗さRz	暖気時間(秒)	判定
本発明	0.1μm未満	0.05	◎～○
本発明	0.1～0.5μm	0.01	◎
本発明	0.5～1μm	0.01	◎
本発明	1～2μm	0.01	◎
本発明	2～3μm	0.01	◎
比較例	3μmを越える	0.10	○

## ◎ 優れた効果

## ◎～○ 比較的優れた効果

## ○ 効果有り

【0064】10点表面粗さRzが0.1～3μmである耐熱性基板を使用した本発明品は、その上部に積層される絶縁性薄膜が耐熱性基板に良好に密着してその熱膨張に良好に追従する。また、その上部に積層されたガス感受素子薄膜は、耐熱性基板の表面粗さの影響で絶縁性薄膜に充分に密着するので、ヒータ薄膜で発生した熱を伝達され、短時間に暖気される。

【0065】一方、10点表面粗さRzが0.1μm未満もしくは3μmを越える耐熱性基板の比較品は、その上部に積層される絶縁性薄膜が耐熱性基板に密着やや不十分となってその熱膨張に良好に追従できず、ガスセン

サはやや長時間で暖気された。

【0066】(実施例5) 実施例5は、ヒータ薄膜に用いる白金の結晶構造について検討した。結晶構造を異ならした白金のヒータ薄膜を形成した石英硝子の耐熱性基板を用いて、ガスセンサを前述と同様に試作し、急速立上げにおいて耐熱性基板が破損することなくセンサが正常に作動できる暖気時間を測定した。その結果を(表6)に示す。

【0067】

【表6】

区 分	ヒータ薄膜の白金結晶構造	暖気時間(秒)	判定
本発明	(111)面に多く配列	0.01	◎
比較例	通常構造	0.05	◎～○

## ◎ 優れた効果

## ◎～○ 比較的優れた効果

【0068】(111)面に多く配列した白金のヒータ薄膜である本発明は、その両側に接合された耐熱性基板および絶縁性薄膜との密着性が一層向上して、絶縁性薄膜がひび割れや破壊を生じることなく耐熱性基板の熱膨張に良好に追従する。またこのことで、その上部に積層されたガス感受素子薄膜は、ヒータ薄膜で発生した熱を伝達され、短時間に暖気される。

【0069】(実施例6) 実施例6は、絶縁性薄膜の材

料について検討した。材質を異ならした絶縁性薄膜を形成したガスセンサを前述と同様に試作し、急速立上げにおいて石英硝子の耐熱性基板が破損することなくセンサが正常に作動できる暖気時間を測定した。その結果を(表7)に示す。なお、熱膨張性の比率は、絶縁性薄膜の熱膨張係数がガス感受素子薄膜の熱膨張係数に対して何倍かを表示したものである。

【0070】

【表7】

区 分	絶縁性薄膜		熱膨張性の比率	暖気時間(秒)	判定
	材 質	熱膨張係数			
比較例	アルミナシリカ系	$5 \times 10^{-6}$	0.5	0.01	㊦
本発明	窒化珪素系材料	$4 \times 10^{-6}$	0.4	0.005	㊦㊦
本発明	窒化珪素	$3 \times 10^{-6}$	0.3	0.005	㊦㊦
本発明	高耐熱性硝子A	$2 \times 10^{-6}$	0.2	0.005	㊦㊦
比較例	高耐熱性硝子B	$1 \times 10^{-6}$	0.1	0.01	㊦

㊦㊦ 特に優れた効果

㊦ 優れた効果

備考、熱膨張係数の単位：1/deg

参考、ガス感受素子薄膜の熱膨張係数： $10 \times 10^{-6}$  (1/deg)

【0071】本発明である、ガス感受素子薄膜の0.2～0.4倍の熱膨張係数を有する絶縁性薄膜は、優れた電気絶縁性であるとともに、耐熱性基板やガス感受素子薄膜の酸素イオン導電性固体電解質薄膜を良好に密着させて、これら薄膜が耐熱性基板の熱膨張に良好に追従することを助ける。このことで、その上部に積層されたガス感受素子薄膜は、十分に電気絶縁され、しかも薄膜ヒータで発生した熱を伝達され、短時間に暖気される。

【0072】（実施例7）実施例7は、薄膜ヒータ14と絶縁性薄膜15の間に、絶縁性薄膜15より低熱膨張性でしかも耐熱性基板13と同じかもしくは大きい補助絶縁性薄膜21を介在させたものであり、その実施例を

図2に示す。補助絶縁性薄膜21は、石英硝子（熱膨張係数が $0.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ）、96%珪酸硝子（熱膨張係数が $0.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ）でありその膜厚が $2 \mu\text{m}$ である。その熱膨張性は、アルミナ製の絶縁性薄膜（熱膨張係数が $7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ）より低熱膨張性であり、しかも耐熱性基板（熱膨張係数が $0.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ）と同じかもしくは大きい。第2実施例のガスセンサを前述と同様に試作して、急速立上げにおいて耐熱性基板が破損することなくセンサが正常に作動できる暖気時間を測定した。その結果を（表8）に示す。

【0073】

【表8】

区 分	補助絶縁性薄膜の種類(熱膨張係数)	暖気時間(秒)	判定
本発明	石英硝子 ( $0.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )	0.005	㊦㊦
本発明	96%珪酸硝子 ( $0.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )	0.008	㊦㊦
比較例	無し	0.01	㊦

㊦㊦ 特に優れた効果

㊦ 優れた効果

【0074】補助絶縁性薄膜を、薄膜ヒータと絶縁性薄膜の間に介在させた本発明は、絶縁性薄膜が耐熱性基板の熱膨張に良好に追従することを助けるため、このガスセンサは一層短時間に暖気される。なお、補助絶縁性薄膜は、石英硝子など以外に（表3）記載の硝子材、例えば、珪酸アルミ硝子やアルミノ珪酸硝子などの硝子材を使用しても同様な効果が有った。これは、これら補助絶縁性薄膜が、絶縁性薄膜より低熱膨張性であることや、硝子という低誘電率の材料を使用したことに起因する。

【0075】（実施例8）実施例8は、固体電解質型ガスセンサに用いる酸素イオン導電性固体電解質薄膜の結晶構造と、第1電極薄膜および第2電極薄膜の結晶構造について検討したものである。

【0076】まず、酸素イオン導電性固体電解質薄膜17の結晶構造について検討した。

【0077】酸素イオン導電性固体電解質薄膜17として使用する安定化ジルコニア体は、酸化イットリウム8モル%と酸化ジルコニウム92モル%の固溶体であり、スパッタ法で形成したのちに800～1000℃前後で

1～3時間熱処理した薄膜である。この安定化ジルコニア体をX線回折法回折装置で結晶構造解析すると、 $2\theta = 30^\circ$ に(111)面の大きな検出ピークが、 $2\theta = 50^\circ$ に(220)面の中程度の検出ピークが現れる。そして、(111)面の検出ピーク強度をmとし、(220)面の検出ピーク強度をnとすると、その比率(n/m)により起電力の安定時間が異なることが判明した。そこで、その比率(n/m)と暖気時間との関係を測定した。

【0078】（表9）は、スパッタ条件およびその後の熱処理条件を変化させて安定化ジルコニア体の結晶構造を変化させ、(111)面検出ピーク強度mと(220)面検出ピーク強度nの比率(n/m)と、暖気時間の関係を測定した結果である。評価は、一酸化炭素1000ppmを含む空気雰囲気中で行い、この濃度に対応したセンサ出力が得られるまでの所要時間を求めた以外は前述の通りであり、言及しない限り以後の検討はこの方法で行った。

【0079】

【表9】

区 分	安定化ジルコニア体の比率 (n/m)	暖気時間(秒)	判定
本発明	0.24	0.01	◎
本発明	0.33	0.01	◎
本発明	0.48	0.01	◎
比較例	0.50	0.05	◎～○
比較例	0.58	0.06	◎～○

## ◎ 優れた効果

【0080】暖気時間は、比率(n/m) 0.5を境に大きく変化する。本発明の比率(n/m)が0.5未満の場合には短い暖気時間が得られた。これは、比率(n/m)が0.5未満であると、安定化ジルコニア体の結晶構造が凹凸の多い多孔質となって白金電極膜を良好に密着させ、センサの内部抵抗が小さくなるとともに、酸素分子の吸脱着が円滑に進行するためと思われる。そこで、以後の検討は、比率(n/m)が0.5未満である安定化ジルコニア体を使用して行なった。

【0081】一方、比率(n/m)が0.5を超える比較品(例えば、比率n/mが0.58である標準的結晶構造体)は、起電力が安定しないので暖気がやや遅い。これは、凹凸の少ない緻密な焼成体の安定化ジルコニア体であるため白金電極膜との密着が不十分となってセンサの内部抵抗が大きくなるとともに、酸素分子の吸脱着が円滑に進行しないためと思われる。

【0082】次に、第1電極薄膜および第2電極薄膜に用いる白金の結晶構造について検討した。

【0083】第1電極薄膜18および第2電極薄膜19

区 分	白金電極薄膜の比率 (b/a)	暖気時間(秒)	判定
比較例	0.008	0.05	◎～○
本発明	0.01	0.01	◎
本発明	0.03	0.01	◎
本発明	0.06	0.01	◎
本発明	0.10	0.01	◎
比較例	0.12	0.05	◎～○
比較例	0.20	0.05	◎～○
比較例	0.54	0.06	◎～○

## ◎ 優れた効果

【0086】白金電極薄膜の比率(b/a)が0.01～0.1の本発明は、暖気時間が短った。これは、(200)面と(111)面の検出ピーク強度の比率(b/a)がこの範囲にある時に、一酸化炭素を吸着して二酸化炭素に酸化する特性に優れた白金電極薄膜が得られるためと思われる。一方、比率(b/a)が0.01未満の比較例は暖気時間がやや長い。これは、(200)面が少ないため一酸化炭素を吸着して二酸化炭素に酸化する特性に劣る白金電極薄膜が得られるためと思われる。また、比率(b/a)が0.1を超える比較例(例えば、比率b/aが0.54である標準的結晶構造)は暖気時間がやや長い。これは(111)面が少ないため一酸化炭素を吸着して二酸化炭素に酸化する特性に劣る白金電極薄膜が得られるためと思われる。

【0087】最後に、ガス感受素子薄膜16について説明する。本発明の実施例1～8は、酸化イットリウム8モル%と酸化ジルコニウム92モル%の固溶体である安

## ◎～○ 比較的優れた効果

定化ジルコニア体を酸素イオン導電性電解質として用いた固体電解質型ガスセンサで効果を確認したが、他材質の酸素イオン導電性電解質を用いた固体電解質型ガスセンサでも同様の効果が有ることは言うまでもない。また、酸化スズや酸化亜鉛や酸化鉄さらに酸化タングステンのガス感応薄膜を用いた半導体型ガスセンサ、限界電流型酸素センサ、湿度センサでも同様の効果が有ることは言うまでもない。

【0084】(表10)は、白金電極薄膜の(111)面検出ピーク強度aと(200)面検出ピーク強度bの比率(b/a)と、暖気時間の関係を測定した結果である。評価は、前述の通りである。

【0085】

【表10】

## ◎～○ 比較的優れた効果

定化ジルコニア体を酸素イオン導電性電解質として用いた固体電解質型ガスセンサで効果を確認したが、他材質の酸素イオン導電性電解質を用いた固体電解質型ガスセンサでも同様の効果が有ることは言うまでもない。また、酸化スズや酸化亜鉛や酸化鉄さらに酸化タングステンのガス感応薄膜を用いた半導体型ガスセンサ、限界電流型酸素センサ、湿度センサでも同様の効果が有ることは言うまでもない。

【0088】

【発明の効果】以上のように、請求項1～8に記載の発明は、熱膨張係数が $4.5 \times 10^{-6}$  (1/deg)を越えないでしかも熱伝導率が0.1 cal/cmsecdegを越えない絶縁性の耐熱性基板に、ヒータ薄膜、耐熱性の絶縁性薄膜、耐熱性のガス感受素子薄膜を順次積層し、その熱膨張性を耐熱性基板、絶縁性薄膜、ガス感受素子薄膜の順に大きくした。そのため、ヒータ薄膜で発生した熱は、低熱伝導性の耐熱性基板の表面を僅かに加熱するだけで

あって、その上に積層されたこれら薄膜の側の方に多く伝達され、ガス感受素子薄膜を主に加熱する。また、ヒータ薄膜の発熱に伴ない、その両側に接合された耐熱性基板および絶縁性薄膜は熱膨張するが、耐熱性基板は低熱膨張性の基材であるため熱膨張に強く、ヒータ薄膜や絶縁性薄膜そしてガス感受素子薄膜は薄膜であるため耐熱性基板の熱膨張に追従してひび割れや破壊を生じることがない。これらの効果により、ガス感受素子薄膜は、その下部に配置したヒータ薄膜により短時間で加熱されて動作状態となり、このガスセンサは短時間に暖気される。

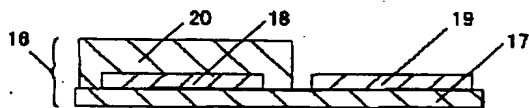
【図面の簡単な説明】

【図1】 (a) 本発明の実施例1におけるガスセンサのガス感受素子薄膜の断面図

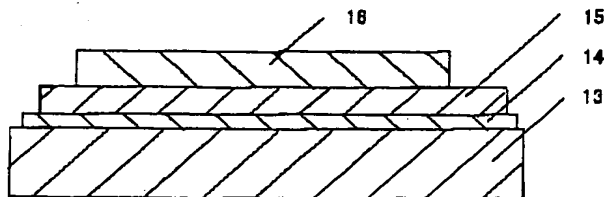
【図1】

- 13 耐熱基板
- 14 ヒータ薄膜
- 15 絶縁性薄膜
- 16 ガス感受素子薄膜
- 17 酸素イオン導電性固体電解質薄膜
- 18 第1電極薄膜
- 19 第2電極薄膜
- 20 酸化触媒薄膜

(a)



(b)



(b) 同ガスセンサの断面図

【図2】 本発明の実施例2におけるガスセンサの断面図

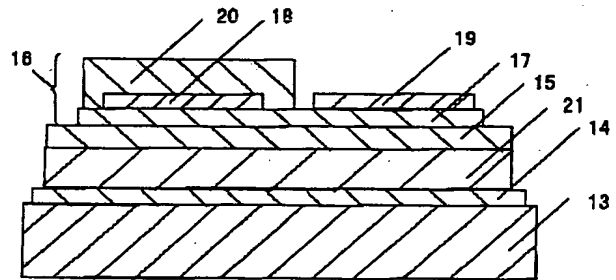
【図3】 従来のガスセンサの断面図

【符号の説明】

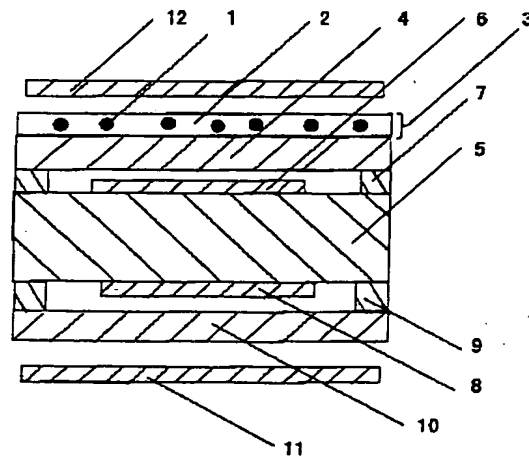
- 1 3 耐熱性基板
- 1 4 ヒータ薄膜
- 1 5 絶縁性薄膜
- 1 6 ガス感受素子薄膜
- 1 7 酸素イオン導電性固体電解質薄膜
- 1 8 第1電極薄膜
- 1 9 第2電極薄膜
- 2 0 酸化触媒薄膜
- 2 1 補助絶縁性薄膜

【図2】

- 21 補助絶縁性薄膜



【図3】



## フロントページの続き

(72)発明者 宇野 克彦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 丹羽 孝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 梅田 孝裕

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 渋谷 誠

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

Fターム(参考) 2G004 BB04 BD04 BE12 BE22 BF05

BF07 BJ03 BL08 BM04

2G046 AA01 AA09 BA01 BB02 BB04

BC03 BC05 BE03 BE07 BE08

BJ02 EA02 EA08 EA09 EA11

FE31 FE49